

文章编号: 0253-2239(2006)01-0067-4

# 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪<sup>\*</sup>

阚瑞峰 刘文清 张玉钧 刘建国 董凤忠 王敏 高山虎 陈东

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术利用二极管激光器波长调谐特性,获得被测气体的特征吸收光谱范围内的吸收光谱,从而对污染气体进行定性或者定量分析,这种方法不仅精度较高,选择性强而且响应速度快,已经被用于大气痕量气体监测以及工业控制。在对空气中的痕量气体进行检测中,由于气体浓度较低,需要和长吸收光程技术相结合。将可调谐二极管激光吸收光谱与经过 108 次反射后达到 27 m 光程的多次反射池相结合研制了用于地面环境空气中甲烷含量监测的便携式吸收光谱仪,并结合了用于微弱信号检测的二次谐波检测技术,从而达到了体积分数低于  $1 \times 10^{-7}$  的检测限,并利用不同体积分数的甲烷气体对系统进行了测试,得到了很好的测试结果。

**关键词:** 光谱学; 可调谐二极管激光吸收光谱技术; 痕量气体监测; 二次谐波检测

中图分类号: O433.5<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## Infrared Absorption Spectrometer of Monitoring Ambient Methane

Kan Ruifeng Liu Wenqing Zhang Yujun Liu Jianguo Dong Fengzhong  
Wang Min Gao Shanhu Chen Dong

(Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

**Abstract:** Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is a new method to detect trace gas qualitatively or quantitatively, based on the tunable characteristic of the diode laser, by obtaining the absorption spectroscopy in the characteristic absorption region. For the significant advantage in sensitivity, selectivity and rapidity of response, it has been widely used in atmospheric trace gas measurements and industrial control. In air trace gas measurements, TDLAS should be combined with the long absorption path technique due to the low concentration. Based on the combination of TDLAS and 27 m absorption path after 108 times reflection a portable absorption spectrometer is developed for monitoring the ambient methane, and the detection limit is below  $1 \times 10^{-7}$  by second harmonic detection which is usually used to detect low signals. The system is tested by the gas with different concentration, and the result is very well.

**Key words:** spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; monitoring of trace gas; second harmonic detection

## 1 引 言

我国目前对空气中甲烷的监测主要是经过采样之后再色谱进行分析<sup>[1]</sup>,还没有能够实现在线实时的连续监测的仪器。可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术由于其高灵敏度、高选择性等特点而被用于大气痕量气体的检测中。国外在该方面的研究比较多,真正实现了用可调谐二极管激光吸收光

谱测量大气中含量较低的痕量气体的有德国、美国、加拿大等几个国家<sup>[2~5]</sup>;国内近几年也出现了该方面的研究<sup>[6]</sup>。本文介绍了用来对地面不同环境空气中甲烷的含量进行监测的便携式可调谐二极管激光吸收光谱仪的研制,消除了气相色谱、电化学、紫外光度法、分光光度法等传统检测方法灵敏度低、需要预处理、不能连续监测等缺点,实现了对空气中甲烷

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(10274080)和国家 863 计划(2003AA641010)资助课题。

作者简介: 阚瑞峰(1977~),男,辽宁锦州人,中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生,主要从事可调谐二极管激光吸收光谱法检测大气痕量气体的研究。E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2005-03-01; 收到修改稿日期: 2005-04-29

的高灵敏度实时监测。

## 2 可调谐二极管激光吸收光谱系统设计

设计该系统的目的是为了对地面不同环境空气中甲烷气体进行准确的定量分析。该仪器原理图如图 1 所示。可分为光学部分和电子学部分。光学部分主要是让可调谐二极管激光器发出的近红外激光经过最多可达 124 次反射的多次反射池增加了吸收程之后到达探测器；电子学部分用来实现对激光器的控制、产生调制信号以及信号的处理等；该仪器体积为  $65\text{ cm} \times 55\text{ cm} \times 22\text{ cm}$ ，重量小于 15 kg。

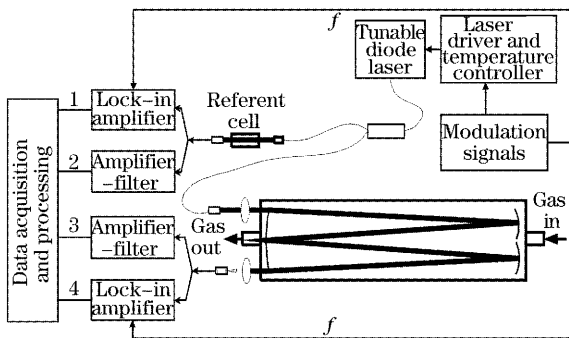


图 1 装置原理图

Fig. 1 Schematic of the apparatus

### 2.1 测量原理

光强为  $I_0(\lambda)$  的一束光经过多次反射池后的光强为

$$I_\lambda = I_0(\lambda)R^n \exp[-S_0 g(\lambda - \lambda_0)cL], \quad (1)$$

这里  $R$  为多次反射池反射面的反射率,  $n$  为反射次数, 在本系统中  $n = 108$ ,  $S_0$  表示分子在吸收峰  $\lambda_0$  处的吸收线强度,  $g(\lambda - \lambda_0)$  为分子在波长  $\lambda$  处的吸收线形函数, 与温度和压力有关, 但在本系统中使用相同温度和压力下的标准谱线进行浓度标定, 消除了线形的影响;  $c$  为分子数浓度,  $L$  为经过多次反射池的多次反射后的总光程, 在本系统中  $L = 27\text{ m}$ 。

由于大气中痕量气体含量比较低, 吸收信号比较弱, 用直接吸收的方法难以探测到, 而谐波检测已经被广泛应用于弱信号的检测中, 我们使用了该方法来提高系统的检测灵敏度, 当  $S_0 g(\lambda - \lambda_0)cL \ll 0.05$  时, (1) 式可表述为

$$I_\lambda = I_0(\lambda)R^n [1 - S_0 g(\lambda - \lambda_0)cL], \quad (2)$$

在谐波检测方法中二次谐波系数<sup>[7]</sup>为

$$I_{2f} \propto I_0 S_0 g_0 cL, \quad (3)$$

其中  $g_0$  为吸收线中心位置的线形函数值, 为常数,  $I_0$  为没有吸收时到达探测器的光强。  $S_0$  对于同一种气体在一定温度下为一常量; 当  $L$  为确定值时, 上式

即证明了  $2f$  信号与气体浓度成线性关系。在基于可调谐二极管激光吸收光谱的痕量气体测量中激光器的光强波动是影响系统测量稳定性的一个重要因素。通过通道 1 和 4 测量到痕量气体吸收的  $2f$  信号, 通过通道 2 和 3 测量到反映光强  $I_0$  的信号, 经过处理消除了光强对于检测产生的影响, 提高了系统的稳定度; 而且使用参考池进行浓度标定避免了每次测量前用多次反射池采集标准谱线而向大气释放甲烷气体造成的污染。通过与标准浓度信号拟合得到痕量气体的浓度。锁相放大器的二次谐波检测已经被广泛应用于可调谐二极管激光吸收光谱对大气痕量气体的检测。

### 2.2 光学部分

光学部分主要包括近红外可调谐半导体激光器、可见光半导体激光器、参考池和多次反射池。

根据 HITRAN 数据库可知甲烷在 1653.72 nm 波长附近三条相距非常近的吸收线, 即  $2\nu_3$  带的  $R(3)$  线, 这三条吸收线的线强之和为  $S_0 = 5.274 \times 10^{-21}\text{ cm/mol}$ , 而它们分布在小于 0.01 nm 波长范围之内, 可以把这三条线看做是一条线强为三条吸收线线强之和的吸收线。在吸收线左右各 0.5 nm 范围内没有其它气体(如: 水汽, 二氧化碳, 氮气等)的强吸收线, 该吸收线的线强比该范围内其它气体的吸收线要强 6500 多倍, 能实现较低的检测下限而且完全可以避免空气中其它气体的干扰, 另外该波长的近红外可调谐半导体激光器可以工作在室温下, 能够满足便携式仪器的要求。系统中采用热电元件制冷的中心波长为 1653.72 nm, 调谐范围可达 2 nm, 尾纤输出功率为 5 mW 的近红外可调谐半导体激光器。让该激光器在 1653.72 nm 附近的 0.214 nm 范围内进行波长调谐。系统中的多次反射池是基于怀特结构的; 由一个场镜、两个球面镜和两个角反射镜构成, 可以通过调节球面镜来调节反射次数, 从而实现光程的调节。采用波长为 635 nm 的可见光半导体激光器实现光路的调节, 半导体激光器的输出光纤通过连接器与分束器相连; 经过分束器分成 1:1 的两束, 一束通过 10 cm 长的参考池到达探测器; 另外一束由自聚焦透镜以一束平行光出射, 然后通过聚焦透镜进入长度为 25 cm 的多次反射池, 经过多次反射之后被聚焦到探测器上。

### 2.3 电子学部分

电子学部分包括激光器的温度控制板、电源控制板、调制信号发生电路、锁相放大器和数据采集等。

可调谐半导体激光器是通过温度控制板来实现

温度控制的,通过调节参量将温度设置在 20 ℃,其准确度在±0.005 ℃范围内,保证其输出的中心波长在 1653.72 nm 处。电源控制板能够提供 0~250 mA 的电流输出。应用自己研制的信号发生电路产生 50 Hz 的锯齿电压信号和 5 kHz 的正弦信号,振幅分别为 2 V 和 1.2 V;将锯齿电压信号输入到电源控制板,转换为锯齿的电流信号输出给激光器,由于可调谐半导体激光器具有输出波长随注入的电流变化而变化的特性,使得激光器的中心波长扫描通过选择的 CH<sub>4</sub> 吸收线。

#### 2.4 软件部分

软件主要完成与激光器的波长扫描同步的数据采集,对采集到的信号进行背景扣除和累加平均,然后根据参考通道的标准信号进行最小二乘法线性拟合,得到被测 CH<sub>4</sub> 的浓度。显示当前采集到的 2f 信号、参考信号和甲烷浓度变化的趋势图。

首先将零气瓶内的零气(体积浓度为 99.999% 的高纯氮气)充入多次反射池来测量背景信号,以后每次采集到的信号扣除背景之后进行累加平均,平均次数的设定要根据所需要达到的时间分辨率来确定,而且与测量到的浓度误差关系很大。

线性最小二乘法浓度拟合:标准信号为 {x<sub>i</sub>} 空气 2f 信号为 {y<sub>i</sub>}, 拟合方程为

$$y = ax + b, \quad (4)$$

a, b 为其拟合系数,拟合过程中点 A<sub>i</sub>(x<sub>i</sub>, y<sub>i</sub>) 往往不会都在该直线上,其误差为

$$\sigma_i = y_i - (ax_i + b), \quad (5)$$

最小二乘法为

$$\Delta(a, b) = \sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2, \quad (6)$$

最小时的 (a, b)。应用多元函数求极值的方法,得到 a 和 b 应该满足下面条件:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta}{\partial a} = \sum_{i=1}^n 2(y_i - ax_i - b)(-x_i) = 0, \\ \frac{\partial \Delta}{\partial b} = \sum_{i=1}^n 2(y_i - ax_i - b)(-1) = 0, \end{cases} \quad (7)$$

即

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ \sum_{i=1}^n y_i \end{bmatrix}, \quad (8)$$

通过解方程组(7)得

$$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}, \quad (9)$$

$$b = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i \right), \quad (10)$$

其中 n = 320(本仪器单次采样点数为 320),通过(7)也就得到了待测气体通过标准气体谱线拟合的浓度:

$$C_d = C_s \cdot a, \quad (11)$$

其中 C<sub>d</sub> 和 C<sub>s</sub> 分别为待测气体和标准气体浓度。

### 3 测试结果

使用图 1 所示的监测仪对不同体积分数的甲烷气体(0.98×10<sup>-6</sup>, 6.58×10<sup>-6</sup>, 13.16×10<sup>-6</sup>, 19.74×10<sup>-6</sup>, 26.32×10<sup>-6</sup>)进行了测量,其 2f 信号强度与浓度曲线如图 2 所示,其线性拟合系数为 0.996,证明了当光程一定时,在气体体积分数小于 26.32×10<sup>-6</sup> 时(本文主要针对大气中甲烷的测量,因此只做了该体积分数范围的实验,其线性范围要比该值大得多),气体吸收的 2f 信号与其体积分数成线性关系。使用我们研制的监测仪对实验室空气中甲烷的体积分数进行了测量,得到了下面一些实验结果。

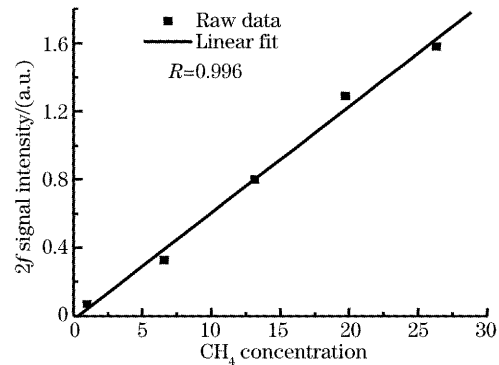


图 2 不同浓度气体吸收的 2f 信号强度

Fig. 2 The 2f signal intensity of different concentration gas

图 3 中是空气中甲烷的 2f 信号和经过光程换算之后等效浓度为 4.5×10<sup>-6</sup> 的标准信号。通过最小二乘法进行浓度拟合得到系数 a=0.33746,从而得到空气中甲烷体积分数为 1.519×10<sup>-6</sup>,如图 4 所示。其中 b=1.72433×10<sup>-4</sup> 接近于零,说明背景谱线在测量标准谱线与测量空气时没有较大的变动。其拟合系数为 0.995,说明两个信号之间的很好的线性关系。通过实验证明了甲烷监测仪的体积

分数最低检测限低于  $100 \times 10^{-6}$ 。

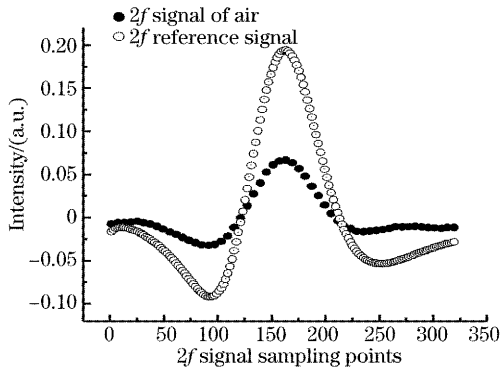


图 3 参考信号和空气中甲烷的信号

Fig. 3 Reference signal and signal of methane in the air

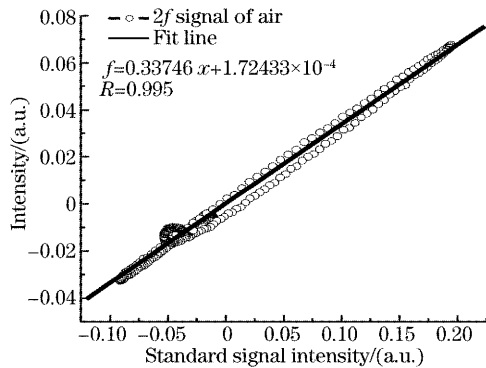


图 4 最小二乘法线性拟合

Fig. 4 Least squares linear fit

图 5 是使用不同体积分数甲烷气体对仪器的测试结果,图中 a 为充入  $13.8 \times 10^{-6}$  的甲烷气体, b 为快速关闭进气口之后,多次反射池内由大气压进入低真空状态时的结果, b 阶段的体积分数从 100 多  $1 \times$

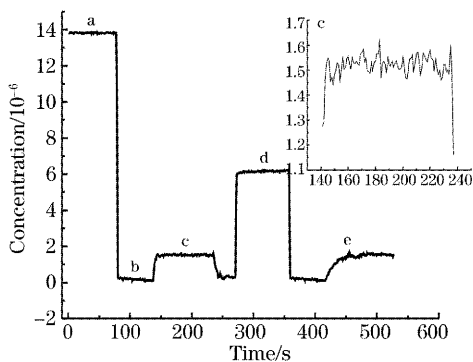


图 5 系统测试

Fig. 5 Test of the system

$10^{-7}$  下降到  $0.6 \times 10^{-7}$ , 这是由于在 a 阶段充入的  $13.80 \times 10^{-7}$  甲烷气体在 b 阶段产生的残留; c 阶段是快速打开进气口让空气进入多次反射池, c 阶段得到的空气中甲烷体积分数为  $(1.53 \pm 0.03) \times 10^{-7}$ , d 是在真空状态下快速打开进气口充入  $6.13 \times 10^{-7}$  的甲烷气体, e 是在真空状态下慢慢打开进气口让空气缓慢进入多次反射池, 可以看出多次反射池内甲烷的含量是慢慢增加最后达到平衡。该测试实验说明这套仪器完全满足对空气中甲烷含量长时间监测的需要。

## 4 结 论

基于近红外可调谐二极管激光吸收光谱原理, 并结合了长光程与二次谐波检测技术的甲烷监测仪, 完全满足对不同环境(如: 稻田、工厂等)空气中甲烷的含量进行连续实时监测以及痕量气体的分子间反应研究的需要。如果使用不同波长的二极管激光器还能够实现对其它痕量气体的监测, 在环保领域、工业控制以及化学反应动力学方面有非常广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Changke, Wang Yuesi, Liu Guangren *et al.*. Variations of atmospheric methane in urban area of Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, **16**(6): 43~45 (in Chinese)  
王长科, 王跃思, 刘广仁 等. 北京城区大气  $\text{CH}_4$  浓度及其变化规律 [J]. *环境科学研究*, 2003, **16**(6): 43~45
- 2 D. D. Nelson, J. H. Shorter, J. B. McManus *et al.*. Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer [J]. *Appl. Phys. (B)*, 2002, **75**(3): 343~350
- 3 P. Werle, R. Mücke, F. D. Amato *et al.*. Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers [J]. *Appl. Phys. (B)*, 1998, **67**(3): 307~315
- 4 A. Nadezhdinskii, A. Berezin, S. Chernin *et al.*. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**(10): 2083~2089
- 5 F. D. Amato, P. Mazzinghi, F. Castagnoli. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere: design and laboratory tests [J]. *Appl. Phys. (B)*, 2002, **75**(2): 195~202
- 6 Gao Xiaoming, Huang Wei, Li Ziyao *et al.*. Sensitivity detection of  $\text{CO}_2$  molecule using near infrared diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 609~611 (in Chinese)  
高晓明, 黄 伟, 李子尧 等.  $\text{CO}_2$  分子的近红外二极管激光吸收光谱灵敏探测 [J]. *光学学报*, 2003, **23**(5): 609~611
- 7 J. Reid, D. Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory [J]. *Appl. Phys. (B)*, 1981, **26**(2): 203~210